

Экология

2. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования по направлению 100400 Туризм: утв. приказом М-ва образ. и науки РФ от 28 октября 2009 г. № 489. URL: <http://www.rguts.ru/templates/Rguts/images> (Дата обращения 13.12.2014).
3. Trompenaars F. Riding the waves of cultures: understanding cultural diversity in business. Chicago: Irwin, 1994. 274 p.
4. Лихачев Б.Т. Педагогика: учеб. пособие для вузов. М.: Юрайт-Издат., 2003. 607 с.
5. Зеленая неделя. URL: <http://www.usfeu.ru> (Дата обращения 11.12.2014).
6. История проведения субботников в России. URL: <http://www.ria.ru> (Дата обращения 11.12.2014).

УДК 54.05, 628.5

Л.А. Паутова, С.В. Смирнов, Г.В. Киселева
(L.A. Pautova, S.V. Smirnov, G.V. Kiseleva)
ООО УПЕК, УГЛТУ,
Екатеринбург

**РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ОТ ВАНАДИЯ И МАРГАНЦА
(REAGENT PURIFICATION OF SULPHATE SODIUM SOLUTIONS
OF VANADIUM AND MANGANESE)**

На модельных растворах сульфата натрия показана возможность их очистки от ванадия и марганца реагентами на основе сульфата железа(II) и феррата(VI) калия.

On model solutions of sodium sulfate possibility of their cleaning of vanadium and manganese by reagents on the basis of iron(II) sulfate and a ferrate(VI) potassium is shown.

Сульфат натрия используется в целлюлозно-бумажной (варка целлюлозы), стекольной (компонент шихты), химической (выпуск дубителей, красителей, моющих средств) промышленностях. В меньшей степени сульфат натрия применяется в текстильной промышленности, медицине и ветеринарии. Регенерация загрязненных различными примесями растворов Na_2SO_4 проводится с использованием химических [1, 2] и физико-химических [3] методов.

В данной работе приведены результаты исследований по очистке водных растворов сульфата натрия от примесей ванадия и марганца и других металлов, для которых характерно

образование водорастворимых соединений с различными степенями окисления атомов в широком диапазоне pH растворов. Для проведения экспериментов использовался модельный раствор сульфата натрия с концентрацией $90 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, в который добавлялись водорастворимые ортованадат(V) натрия и сульфат марганца(II) (табл. 1). В растворе моделировалось также присутствие соединений железа, алюминия и солей жесткости. Значения pH исходных растворов составляли 11,4–11,5 единиц. Обработка модельных растворов проводилась в две стадии в лабораторном реакторе, снабженном электромеханической мешалкой. На первой стадии

осуществлялось выделение малорастворимых соединений ванадия, а на второй – осаждение кристаллического оксида марганца(IV). На всех этапах обработки растворов контролировались значения pH и концентраций указанных примесей.

Ванадий и марганец относятся к $3d$ -элементам. Для них характерны степени окисления в соединениях от «+2» до высшей, совпадающей с номером группы. Устойчивыми водорастворимыми соединениями ванадия являются соединения ванадия(III), оксованадия(IV) и ванадаты(V) щелочных металлов, а марганца – соли марганца(II) и перманганаты щелочных металлов. Для ванадия также

Экология

характерно образование в сульфатных системах ацидокомплексов с сульфат-ионом в качестве лиганда [4]. Все соединения ванадия и марганца подвергаются гидролизу в широком диапазоне pH растворов.

Продуктами гидролиза марганца(II), марганца(IV) и ванадия(IV) являются малорастворимые гидроксиды $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_4$ и $VO(OH)_2$, образование которых может быть использовано в технологиях очистки растворов. Термодинамически равновесные концентрации катионов ванадия и марганца в насыщенных растворах рассчитывались путем использования значений произведений растворимости соответствующих соединений [5]. Влияние ионной силы растворов сульфата натрия учитывалось с помощью коэффициентов активности f , значения которых рассчитывались из приближенной формулы Дебая-Гюккеля [6] для растворов сильных электролитов с высокой ионной силой I в зависимости от заряда ионов Z :

$$\lg f = -\frac{0,5Z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}.$$

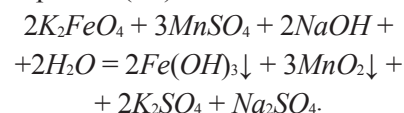
Оценка коэффициента активности для однозарядных ионов приводит к значению 0,5, а для двухзарядных ионов значение

коэффициента активности составляет 10 % от максимального для идеального раствора. Наименьшей растворимостью, как следует из рисунка, обладают продукты гидролиза соединений марганца(IV), тогда как катионы марганца(II) начинают осаждаться при pH более девяти единиц. Образование гидроксида ванадила(IV) обеспечивает достаточно низкие концентрации ванадия в щелочной области растворов.

В качестве реагента на первой стадии очистки воды от ванадия использован кристаллический гептагидрат сульфата железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Катионы железа(II) последовательно восстанавливают ванадат-ионы до катионов VO^{2+} и VO^{3+} , продукты гидролиза которых соосаждаются с образующимся в щелочной среде гидроксидом железа(III). Расход реагента варьировался в пределах 0,1–4,0 г·дм⁻³. Кислотность среды корректировалась раствором гидроксида натрия до значений pH 7,1–8,0 единиц. После достижения заданного значения pH осуществлялась кристаллизация продуктов при периодическом перемешивании взвеси. Продолжительность реагентной обработки составляла 30 мин. Для отделения кристаллических осадков от растворов образо-

вавшуюся пульпу фильтровали через бумажный фильтр «белая лента». Состав растворов после обработки $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ представлен в табл. 2.

Для уменьшения концентрации марганца фильтрат обрабатывался реагентом-окислителем «Фернел», представляющим сплав феррата(VI) калия и гидроксида натрия [5]. В процессе кристаллизации гидроксид марганца(IV) образовывал малорастворимые фазы оксида марганца(IV) $MnO_2 \cdot 2H_2O$:



После реагентной обработки в течение 30 мин при периодическом перемешивании осуществлялась кристаллизация малорастворимых фаз, после чего образовавшийся осадок подвергался сгущению. Для отделения твердой фазы от жидкости пульпа фильтровалась через бумажный фильтр «белая лента».

Осветленный после реагентной обработки раствор содержал «следы» соединений ванадия и марганца: $c_V < 0,05$ мг/л, $c_{Mn} < 0,05$ мг/л. Одновременно наблюдалось уменьшение концентраций железа и алюминия. Количество солей жесткости в растворе практически не изменялось (см. табл. 2).

Таблица 1

Компонентный состав модельного раствора сульфата натрия

Компонент	Концентрация		Компонент	Концентрация	
	в пересчете на	мг·дм ⁻³		в пересчете на	мг·дм ⁻³
Na_2SO_4	Na_2SO_4	$9,0 \cdot 10^4$	$Fe_2(SO_4)_3$	Fe	0,2
Na_3VO_4	V	3,0	$Al_2(SO_4)_3$	Al	2,5
$MnSO_4$	Mn	4,0	$CaSO_4$	Ca	$1,0 \cdot 10^2$

Экология

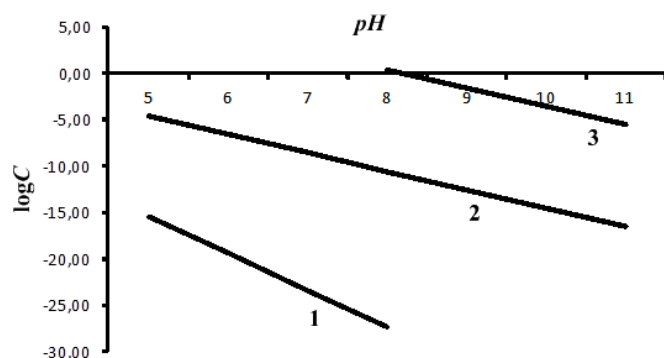
Заключение

Осаждение малорастворимых соединений катионов металлов из водных растворов с высокой концентрацией сульфата натрия, обладающих большими значе-

ниями ионной силы, осложняется значительным уменьшением активных концентраций ионов. Наиболее заметно так называемый «солевой эффект» проявляется при осаждении ка-

тионов с зарядом «+2» и выше. Термодинамическими расчетами показано, что практически полная очистка щелочных растворов сульфата натрия происходит в результате образования оксид-гидроксидов ванадия(IV) и марганца(IV).

Математические модели протекающих процессов подтверждаются результатами тестовых испытаний, проведенных на модельных растворах. Очистка растворов осуществляется в два этапа. На первой стадии с помощью железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ванадат(V)-ионы восстанавливаются до катионов ванадила(IV), осаждающихся в виде $VO(OH)_2$. На второй стадии фильтрат обрабатывается реагентом-окислителем «Феррел», под действием которого катионы марганца(II) окисляются до марганца(IV) и осаждаются в виде MnO_2 . Полученные результаты могут быть использованы в технологиях рекуперации технологических растворов сульфата натрия.



Зависимость логарифма молярных концентраций C марганца (1, 3) и ванадия (2) от значений водородного показателя pH в насыщенных растворах (1), (2) и (3)

Таблица 2

Интервалы значений концентраций примесей в процессе реагентной очистки раствора сульфата натрия

Примесь	Интервалы концентраций, мг·дм ⁻³	
	после обработки сульфатом железа(II)	после полной очистки
<i>V</i>	0,05–0,13	Менее 0,05
<i>Mn</i>	3,7–4,0	0,05–0,08
<i>Fe</i>	1,5–8,1	0,18–0,40
<i>Al</i>	0,48–0,55	0,30–0,43
<i>Ca</i>	70–80	70–80

Библиографический список

1. Пат. 2176621 Российская Федерация. CO2F1/58, CO2E1/62, CO2E101:20, CO2F103:16. Способ очистки сернокислых сточных вод ванадиевого производства / Пойлов В.З., Карпов А.А., Амирова С.А. [и др.]; Заявитель и патентообладатель ОАО «Чусовск. металлург. з-д». Оpubл. 10.12.01.
2. Рыльков А.С., Николаенко К.В. Особенности осаждения соединений ванадия и железа из раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов // Вестник Криворож. нац. ун-та. 2012. № 32.
3. Технология очистки сточной воды от ионов ванадия и марганца с помощью модифицированного угля и алюмосиликатного сорбента / Д.П. Ординарцев, А.В. Свиридов, В.В. Свиридов, А.М. Якупова // Леса России и хоз-во в них. 2013. № 3. С. 139–141.
4. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2: Химия металлов. М.: Мир, 1972. С. 141–179.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
6. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1988.
7. Пат. 2381180 Российской Федерации. МПК С 01 G 49/00. Способ получения окислителя на основе ферратов щелочных металлов и установка для его осуществления / Халемский А.М., Смирнов С.В., Келнер Л.; заявл. 08.10.2007 (заявка 2007137241/15); опубл. 10.02.2010, Бюл. № 4.